

In the name of Allah, the Most Gracious, the Most Merciful



Copyright disclaimer

"La faculté" is a website that collects medical documents written by Algerian assistant professors, professors or any other health practicals and teachers from the same field.

Some articles are subject to the author's copyrights.

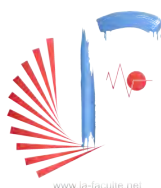
Our team does not own copyrights for the most content we publish.

"La faculté" team tries to get a permission to publish any content; however, we are not able to be in contact with all authors.

If you are the author or copyrights owner of any kind of content on our website, please contact us on: facadm16@gmail.com to settle the situation.

All users must know that "La faculté" team cannot be responsible anyway of any violation of the authors' copyrights.

Any lucrative use without permission of the copyrights' owner may expose the user to legal follow-up.



Résumé de 2^{ème} semestre présenté par Mr AMMI SAID

$$= (6(-394) + 3(-285.8) - (-3268.2)) = 46.8 \text{ kJ/mol.}$$

- 4) Pour savoir si une réaction est spontanée ou pas, on calcule le ΔG_R de cette réaction et on examine son signe. $\Delta G_{\text{comb}} = \Delta H_{\text{comb}} - T\Delta S_{\text{comb}}$

$$\begin{aligned}\Delta S_{\text{comb}} &= [6S_f(\text{CO}_{2(g)}) + 3S_f(\text{H}_2\text{O}_{(l)})] - [S_f(\text{C}_6\text{H}_{6(l)}) + 7.5S_f(\text{O}_{2(g)})] \\ &= [6(213,8) + 3(69,95)] - [(173,26) + 7,5(204,82)] \\ &= -216,76 \text{ J/(mol.K)}\end{aligned}$$

$$\Delta G_{\text{comb}} = -3268.2 - 298(-216,76 \cdot 10^{-3}) = -3203,60 \text{ kJ/mol}$$

Comme le ΔG_{comb} est négatif cela veut dire que cette réaction est spontanée ou qu'elle est possible thermodynamiquement.

Remarque

Quand on a une réaction spécifique à une mole (molaire) d'un composé (formation, combustion, fusion,...) on ajoute à l'unité de son énergie (ΔH , S , ΔU ,...) mol^{-1} mais dans le cas d'une réaction quelconque on exprime son énergie sans mol^{-1} (on ne peut pas parler d'une mole de réaction qui englobe plusieurs composés !!!)

Exercice 3

- 1) Ecrivez la réaction de formation de $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_{(l)}$ à 298K
- 2) Calculez l'enthalpie de formation de $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_{(g)}$
- 3) Déterminez l'enthalpie de la liaison $\Delta H_{\text{O-H}}$

Données :

$$\begin{aligned}\Delta H_{\text{sub}}(\text{C}) &= 714 \text{ kJmol}^{-1} ; \Delta H_{\text{vap}}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 38.5 \text{ kJmol}^{-1} ; \Delta H_f(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_{(l)}) = \\ &= -278 \text{ kJmol}^{-1} \quad \Delta H_{\text{H-H}} = -436 \text{ kJmol}^{-1} ; \Delta H_{\text{O=O}} = -498 \text{ kJmol}^{-1} ; \\ \Delta H_{\text{C-O}} &= -351 \text{ kJmol}^{-1} ; \Delta H_{\text{C-C}} = -347 \text{ kJmol}^{-1} ; \Delta H_{\text{C-H}} = -414 \text{ kJmol}^{-1}\end{aligned}$$

Solution de l'exercice 3

- 1) La réaction de formation de $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_{(l)}$ à 298K est :

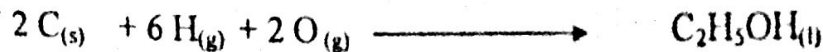


C'est former un composé à partir de corps simples à leur état naturel le plus stable à 298 K

Attention !

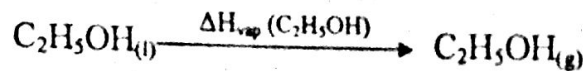
Résumé de 2^{ème} semestre présenté par Mr AMMI SAID

C'est faux d'écrire :



(ou bien $\text{C}_2\text{H}_5 + \text{OH} \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_{(l)}$ (n'importe quoi !!))

2) D'après les données, l'enthalpie de formation de $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_{(g)}$ doit être calculée par la réaction de vaporisation de $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$

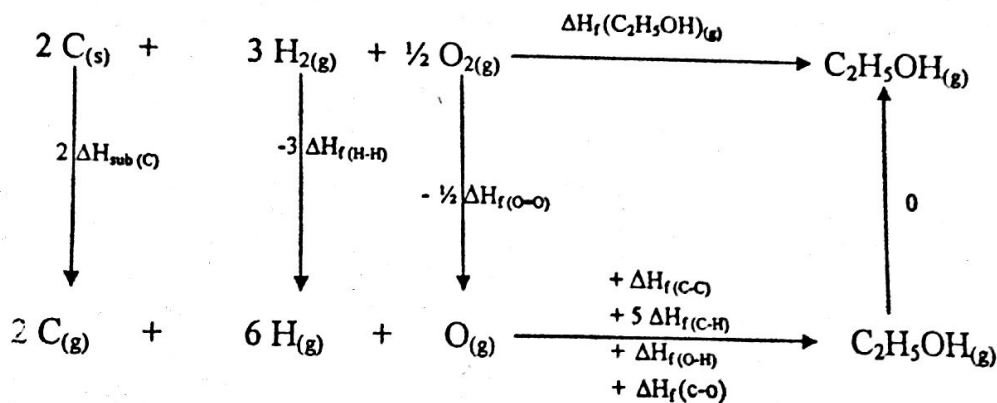


La loi de Hess permet d'écrire :

$$\Delta H_{\text{vap}}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = \Delta H_f(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_{(g)} - \Delta H_f(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_{(l)}$$

$$\Delta H_f(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_{(g)} = \Delta H_{\text{vap}}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) + \Delta H_f(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_{(l)} = 38,5 + (-278) = -239,5 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

3) Le fait qu'on cherche à calculer une énergie de liaison on sera obligé d'utiliser un cycle. D'après les données, on peut utiliser le cycle de formation de $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_{(g)}$ ou celui de $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_{(l)}$



La conservation de l'énergie (ou le premier principe de la thermodynamique) permet d'écrire :

$$\begin{aligned}
 \Delta H_f(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_{(g)} &= 2\Delta H_{\text{sub}}(\text{C}) + (-3\Delta H_f(\text{H-H})) + (-\frac{1}{2}\Delta H_f(\text{O=O})) + \Delta H_f(\text{C-C}) + \\
 &+ 5\Delta H_f(\text{C-H}) + \Delta H_f(\text{O-H}) + \Delta H_f(\text{C-O})
 \end{aligned}$$

Résumé de 2^{ème} semestre présenté par Mr AMMI SAID

Ainsi

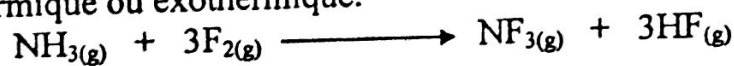
$$\Delta H_{f(O-H)} = \Delta H_f(C_2H_5OH)_{(g)} - 2\Delta H_{sub(C)} + 3\Delta H_{f(H-H)} + \frac{1}{2}\Delta H_{f(O=O)} - \Delta H_{f(C-C)} - 5\Delta H_{f(C-H)} - \Delta H_{f(C-O)} = -239,5 - 2(714) + 3(-436) + \frac{1}{2}(-498) - (-347) - 5(-414) - (-351) = -456,5 \text{ kJ}$$

Remarque

Ici on remarque que les énergies de liaison sont **négligables**, donc c'est celles de la formation.

Exercice 4

- 1) Ecrire la réaction de formation de l'ammoniac $NH_3(g)$ à partir de corps simples.
- 2) Calculer l'enthalpie standard de la réaction suivante et dire si elle est endothermique ou exothermique.



- 3) A partir de ΔH° de la réaction précédente, calculer l'énergie de liaison N-F.

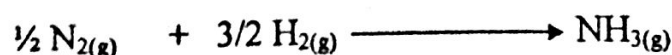
Données :

$$\Delta H^\circ_f(NH_3(g)) = -46,19 \text{ kJ/mol} ; \Delta H^\circ_f(NF_3(g)) = -113 \text{ kJ/mol} ; \Delta H^\circ_f(HF(g)) = -269 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H^\circ_f(N-H) = 389 \text{ kJ/mol} ; \Delta H^\circ_f(F-F) = 155 \text{ kJ/mol} ; \Delta H^\circ_f(H-F) = 565 \text{ kJ/mol}$$

Solution de l'exercice 4

- 1) La réaction de formation de l'ammoniac $NH_3(g)$



- 2) L'application de la loi de Hess à la réaction permet d'écrire :

$$\Delta H^\circ_R = [\Delta H^\circ_f(NF_3(g)) + 3\Delta H^\circ_f(HF(g))] - [(\Delta H^\circ_f(NH_3(g)) + 3\Delta H^\circ_f(F_2(g)))]$$

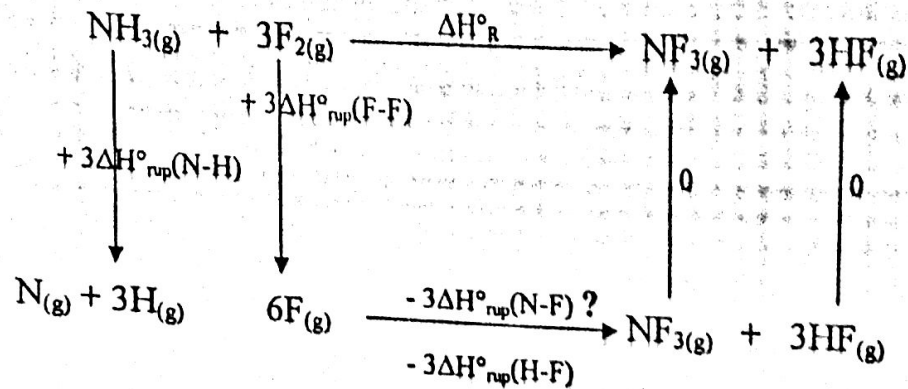
0 (corps simple)

Résumé de 2^{ème} semestre présenté par Mr AMMI SAID

$$\Delta H^\circ_R = [-113 + 3(-269)] - [(-46,19)] = -873,81 \text{ kJ}$$

Cette réaction est exothermique car son ΔH°_R est négatif

3) Calcul de l'énergie de liaison standard N-F à partir de ΔH°_R



Ainsi on a : $\Delta H^\circ_R = 3\Delta H^\circ_{\text{rup}}(\text{N-H}) + 3\Delta H^\circ_{\text{rup}}(\text{F-F}) - 3\Delta H^\circ_{\text{rup}}(\text{N-F}) - 3\Delta H^\circ_{\text{rup}}(\text{H-F})$

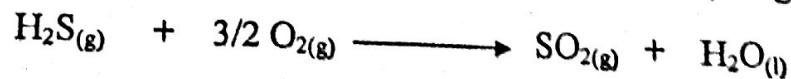
Et $\Delta H^\circ_{\text{rup}}(\text{N-F}) = 1/3 [3\Delta H^\circ_{\text{rup}}(\text{N-H}) + 3\Delta H^\circ_{\text{rup}}(\text{F-F}) - \Delta H^\circ_R - 3\Delta H^\circ_{\text{rup}}(\text{H-F})]$
 $= 1/3 [3(389) + 3(155) - (-873,81) - 3(565)] = 270,27 \text{ kJ.mol}^{-1}$

Remarque

Dans le cycle on a utilisé les ΔH° de liaison de rupture car ceux données dans l'exercice sont de signe positif !

Exercice 5

Soit à $T = 298\text{K}$ la réaction de combustion du sulfure d'hydrogène (H_2S) :



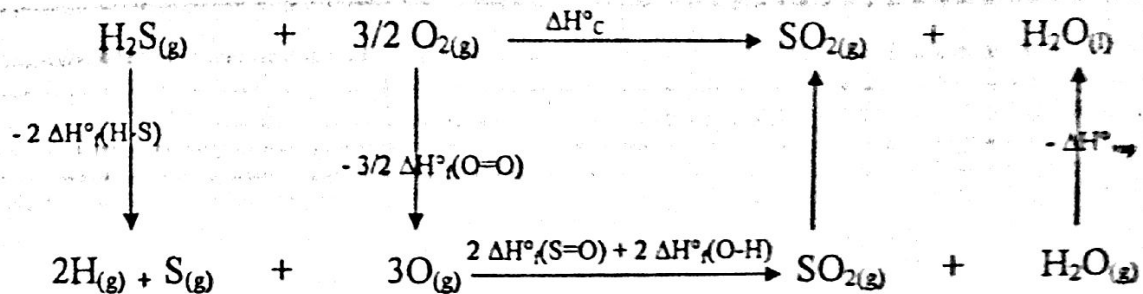
- 1) calculer l'enthalpie standard de la réaction de combustion ΔH°_c
- 2) déterminer l'enthalpie standard de sublimation $\Delta H^\circ_{\text{sub}}$ du soufre (S).

Données à 298K et $P = 1\text{atm}$.

$\Delta H^\circ_{\text{sub}} = -355\text{kJ}$; $\Delta H^\circ_{\text{O-H}} = -462 \text{ kJ.mol}^{-1}$; $\Delta H^\circ_{\text{S-O}} = -698 \text{ kJ.mol}^{-1}$; $\Delta H^\circ_{\text{O-O}} = -493\text{kJ.mol}^{-1}$
 $\Delta H^\circ_f(\text{SO}_2)(\text{g}) = -296.8 \text{ kJ.mol}^{-1}$; $\Delta H^\circ(\text{vaporisation de H}_2\text{O}) = 53.9\text{kJ.mol}^{-1}$

Résumé de 2^{ème} semestre présenté par Mr AMMI SAIDSolution de l'exercice 5

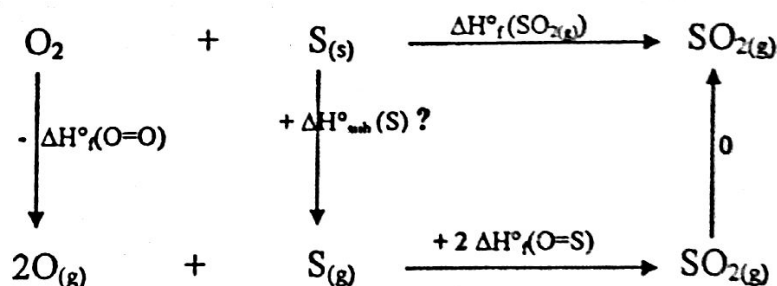
1) Comme les données sont des énergies de liaison, on a recourt au cycle de cette réaction de combustion pour calculer son ΔH°_c



Loi de Hess donne :

$$\begin{aligned}
 \Delta H^\circ_c &= -2 \Delta H^\circ_f(\text{H-S}) - 3/2 \Delta H^\circ_f(\text{O=O}) + 2 \Delta H^\circ_f(\text{S=O}) + 2 \Delta H^\circ_f(\text{O-H}) \\
 &\quad - \Delta H^\circ_{\text{vap}} \\
 &= -2(-355) - 3/2(-493) + 2(-698) + 2(-462) - (53.9) = -924,4 \text{ kJ}
 \end{aligned}$$

2) Le calcul de l'enthalpie standard de sublimation du soufre (S) nécessite l'usage du cycle de formation d'un composé qui contient le soufre et on a toutes ses enthalpies. D'après les données, il s'agit bien du composé $\text{SO}_{2(g)}$



Loi de Hess donne : $\Delta H^\circ_f(\text{SO}_{2(g)}) = -\Delta H^\circ_f(\text{O=O}) + \Delta H^\circ_{\text{sub}}(\text{S}) + 2 \Delta H^\circ_f(\text{O=S})$

$$\begin{aligned}
 \text{Et } \Delta H^\circ_{\text{sub}}(\text{S}) &= \Delta H^\circ_f(\text{SO}_{2(g)}) + \Delta H^\circ_f(\text{O=O}) - 2 \Delta H^\circ_f(\text{O=S}) = -296,8 + (-493) \\
 &\quad - 2(-698) = 603,2 \text{ kJ.mol}^{-1}
 \end{aligned}$$

Exercice 6

A 25°C et sous 1 atm, on réalise la combustion totale du butane $\text{C}_4\text{H}_{10(g)}$.

- 1) Ecrire la réaction de combustion du butane.
- 2) Déterminer la variation d'enthalpie standard de combustion du butane
- 3) La réaction est-elle endothermique, exothermique ou athermique ?
- 4) En déduire la quantité de chaleur échangée à volume constant de cette réaction Q_V .

Résumé de 2^{ème} semestre présenté par Mr AMMI SAID

Données :

$$\Delta H_f^\circ = 12 \text{ J.mol}^{-1} \text{ K}^{-1} ; \Delta H_f^\circ(\text{CO}_2)_g = -394 \text{ kJ.mol}^{-1} ; \Delta H_f^\circ(\text{H}_2\text{O}_{(l)}) = -285 \text{ kJ.mol}^{-1} ;$$

$$\Delta H_f^\circ(\text{C}_4\text{H}_{10})_g = -107 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

Solution de l'exercice 6

1) La réaction de combustion du butane est :



2) L'enthalpie de combustion est calculée par la loi de Hess :

$$\Delta H_c^\circ = [4 \Delta H_f^\circ(\text{CO}_{2(g)}) + 5 \Delta H_f^\circ(\text{H}_2\text{O}_{(l)})] - [\Delta H_f^\circ(\text{C}_4\text{H}_{10(g)}) + 13/2 \Delta H_f^\circ(\text{O}_{2(g)})]$$

$$= [4(-394) + 5(-285)] - [(-107)] = -2894 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

3) Comme ΔH_c est négatif alors cette réaction est exothermique.

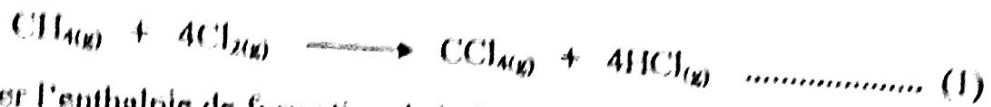
4) La quantité de chaleur échangée Q_v est donnée par la relation :

$$Q_v = \Delta U_c = \Delta H_c - \Delta nRT = (-2894) - [4 - (1 + 13/2)](8,32 \cdot 10^{-3})(298)$$

$$= -2885,32 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

Exercice 7

La réaction de chloration du méthane se fait en phase gazeuse à 298K selon la réaction :



- 1- calculer l'enthalpie de formation de la liaison C-Cl dans $\text{CCl}_4(g)$ à partir du cycle de formation
- 2- déduire la variation d'enthalpie de la réaction (1). La réaction est-elle endothermique ou exothermique ?
- 3- calculer la variation de l'énergie interne de la réaction (1)
- 4- En déduire ΔG° de cette réaction et dire si la réaction est possible dans ces conditions.
- 5- A partir de quelle température cette réaction devient impossible ? on suppose que ΔH°_R et ΔS°_R sont constants.

Données :

$$\Delta H_f^\circ(\text{HCl}) = -242 \text{ kJ/mol} ; \Delta H_f^\circ(\text{C}) = 714 \text{ kJ/mol} ; \Delta H_f^\circ(\text{C-H}) = -410 \text{ kJ/mol} ; \Delta H_f^\circ(\text{C-Cl}_{(l)}) = -135 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H_f^\circ(\text{H-Cl}) = -430 \text{ kJ/mol} ; \Delta H_{\text{vap}}^\circ(\text{CCl}_4) = 32,6 \text{ kJ/mol} ;$$

Résumé de 2^{ème} semestre présenté par Mr ANIM SAID

$$S^\circ(\text{CH}_4(\text{g})) = 186.15 \text{ J}/(\text{mol.K}) ;$$

$$S^\circ(\text{Cl}_2(\text{g})) = 222.96 \text{ J}/(\text{mol.K}) ;$$

$$S^\circ(\text{CCl}_4(\text{g})) = 309.74 \text{ J}/(\text{mol.K}) ; S^\circ(\text{HCl}(\text{g})) = 186.81 \text{ J}/(\text{mol.K}) ;$$

$$R = 8.32 \text{ J}/(\text{mol.K})$$

Solution de l'exercice 7

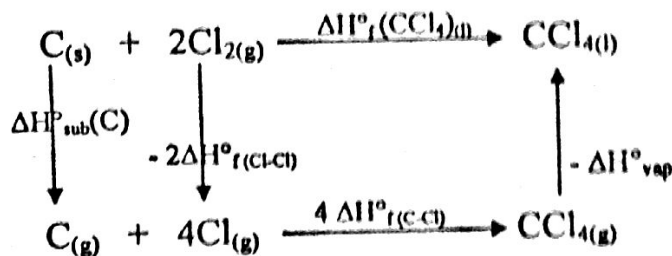
1) L'enthalpie de formation de la liaison C-Cl dans $\text{CCl}_4(\text{g})$ est calculée à partir du cycle de formation du $\text{CCl}_4(\text{l})$.



$$\text{Loi de Hess donne : } \Delta H^\circ_{\text{vap}} = \Delta H^\circ_f(\text{CCl}_4(\text{g})) - \Delta H^\circ_f(\text{CCl}_4(\text{l}))$$

$$\text{Avec } \Delta H^\circ_f(\text{CCl}_4(\text{g})) = \Delta H^\circ_{\text{vap}} + \Delta H^\circ_f(\text{CCl}_4(\text{l})) = 32.6 + (-135) \\ = -102,4 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

Ainsi on peut appliquer maintenant le cycle de $\text{CCl}_4(\text{g})$



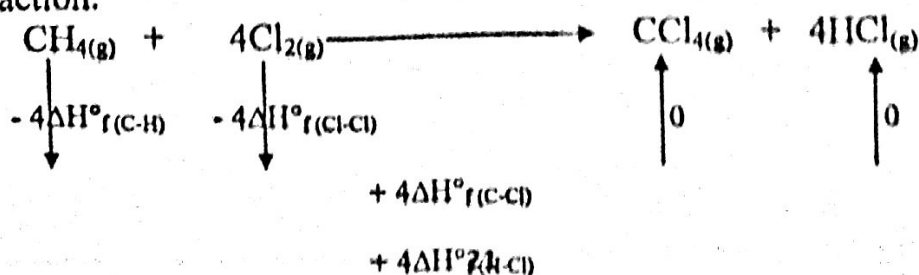
La conservation de la masse permet d'écrire :

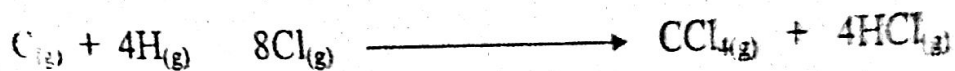
$$\Delta H^\circ_f(\text{CCl}_4(\text{l})) = \Delta H^\circ_{\text{sub}}(\text{C}) - 2\Delta H^\circ_f(\text{Cl-Cl}) + 4\Delta H^\circ_f(\text{C-Cl}) - \Delta H^\circ_{\text{vap}}$$

$$\Rightarrow \Delta H^\circ_f(\text{C-Cl}) = \frac{1}{4} [\Delta H^\circ_f(\text{CCl}_4(\text{l})) - \Delta H^\circ_{\text{sub}}(\text{C}) + 2\Delta H^\circ_f(\text{Cl-Cl}) + \Delta H^\circ_{\text{vap}}]$$

$$= \frac{1}{4} [(-135) - (714) + 2(-242) + (32.6)] = -325,1 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

2) La variation d'enthalpie de la réaction (1) est calculée soit par la loi de Hess qui exige l'existence de tous les ΔH°_f des composés de cette réaction. Chose qui n'est pas donnée !! par contre, on remarque que les données où on a tous les ΔH° des liaisons qui interviennent le cycle de la réaction.



Résumé de 2^{ème} semestre présenté par Mr AMMI SAID

Avec $\Delta H^{\circ}_R = -4\Delta H^{\circ}_{f(C-H)} - 4\Delta H^{\circ}_{f(Cl-Cl)} + 4\Delta H^{\circ}_{f(C-Cl)} + 4\Delta H^{\circ}_{f(H-Cl)}$

$$= -4(-410) - 4(-242) + 4(-430) + 4(-325,1) = -412,4 \text{ kJ}$$

$\Delta H^{\circ}_R < 0$ donc cette réaction est exothermique.

$$3) \Delta U^{\circ}_R = \Delta H^{\circ}_R - \Delta nRT = -412,4 - [(1+4) - (1+4)](8,314 \cdot 10^{-3})(298)$$

$$= \Delta H^{\circ}_R - 0 = -412,4 \text{ kJ}$$

4) Calcul de ΔG°_R de cette réaction

$$\Delta G^{\circ}_R = \Delta H^{\circ}_R - T\Delta S^{\circ}_R$$

La loi de Hess permet de calculer le ΔS°_R

$$\Delta S^{\circ}_R = [(S^{\circ}(CCl_{4(g)}) + 4 S^{\circ}(HCl_{(g)})) - (S^{\circ}(C_{(s)}) + 4 S^{\circ}(Cl_{2(g)}))]]$$

$$= [(309.74 + 4(186.81) - (186.15) - 4(222.96))] = -21,01 \text{ J.K}^{-1}$$

Ainsi on trouve : $\Delta G^{\circ}_R = \Delta H^{\circ}_R - T\Delta S^{\circ}_R = -412,4 - 298(-21,01 \cdot 10^{-3})$

$$= -406,14 \text{ kJ}$$

(Il faut exprimer ΔH°_R et ΔS°_R en J ou kJ et ΔG°_R va les suivre)

Le $\Delta G^{\circ}_R < 0$ donc cette réaction est thermodynamiquement possible

.) La réaction est considérée impossible si $\Delta G^{\circ}_R > 0$

$$\Delta G^{\circ}_R > 0 \Rightarrow \Delta H^{\circ}_R - T\Delta S^{\circ}_R > 0 \Rightarrow -412,4 - T(-0,02101) > 0$$

et $T > \frac{412,4}{0,02101}$

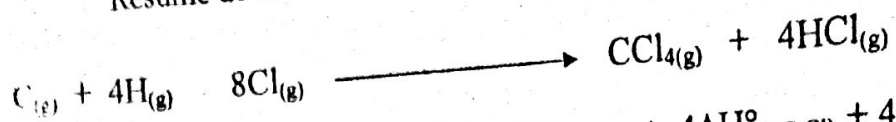
On trouve que cette réaction devient impossible à partir de $T > 19628,75 \text{ K}$

Exercice 8

- 1) Ecrire la réaction de formation de l'éthanol $CH_3OH(l)$ à 298K
- 2) Calculer l'enthalpie de vaporisation du méthanol.
- 3) déterminer la chaleur à volume constant de la réaction de la question 1.
- 4) Calculer la capacité calorifique molaire de $CH_3OH(l)$.

On donne :

Résumé de 2^{ème} semestre présenté par Mr AMMI SAID



Avec $\Delta H^\circ_R = -4\Delta H^\circ_f(\text{C-H}) - 4\Delta H^\circ_f(\text{Cl-Cl}) + 4\Delta H^\circ_f(\text{C-Cl}) + 4\Delta H^\circ_f(\text{H-Cl})$

$$= -4(-410) - 4(-242) + 4(-430) + 4(-325,1) = -412,4 \text{ kJ}$$

$\Delta H^\circ_R < 0$ donc cette réaction est exothermique.

$$\begin{aligned} 3) \Delta U^\circ_R &= \Delta H^\circ_R - \Delta nRT = -412,4 - [(1+4) - (1+4)](8,314 \cdot 10^{-3})(298) \\ &= \Delta H^\circ_R - 0 = -412,4 \text{ kJ} \end{aligned}$$

4) Calcul de ΔG°_R de cette réaction

$$\Delta G^\circ_R = \Delta H^\circ_R - T\Delta S^\circ_R$$

La loi de Hess permet de calculer le ΔS°_R

$$\begin{aligned} \Delta S^\circ_R &= [(S^\circ(\text{CCl}_{4(g)}) + 4 S^\circ(\text{HCl}_{(g)})) - (S^\circ(\text{CH}_{4(g)}) + 4 S^\circ(\text{Cl}_{2(g)}))] \\ &= [(309,74 + 4(186,81)) - (186,15) - 4(222,96)] = -21,01 \text{ J.K}^{-1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Ainsi on trouve : } \Delta G^\circ_R &= \Delta H^\circ_R - T\Delta S^\circ_R = -412,4 - 298(-21,01 \cdot 10^{-3}) \\ &= -406,14 \text{ kJ} \end{aligned}$$

(Il faut exprimer ΔH°_R et ΔS°_R en J ou kJ et ΔG°_R va les suivre)

Le $\Delta G^\circ_R < 0$ donc cette réaction est thermodynamiquement possible

) La réaction est considérée impossible si $\Delta G^\circ_R > 0$

$$\Delta G^\circ_R > 0 \Rightarrow \Delta H^\circ_R - T\Delta S^\circ_R > 0 \Rightarrow -412,4 - T(-0,02101) > 0$$

$$\text{et } T > \frac{412,4}{0,02101}$$

On trouve que cette réaction devient impossible à partir de $T > 19628,75 \text{ K}$

Exercice 8

- 1) Ecrire la réaction de formation de l'éthanol $\text{CH}_3\text{OH}(\text{l})$ à 298K
- 2) Calculer l'enthalpie de vaporisation du méthanol.
- 3) déterminer la chaleur à volume constant de la réaction de la question 1.
- 4) Calculer la capacité calorifique molaire de $\text{CH}_3\text{OH}(\text{l})$.

On donne :

Résumé de 2^{ème} semestre présenté par Mr AMMI SAID

$$\Delta H_f^\circ \text{CH}_3\text{OH}_{(l)} \text{ à } 298\text{K} = -239 \text{ KJ.mol}^{-1}; \Delta H_f^\circ \text{CH}_3\text{OH}_{(l)} \text{ à } 328\text{K} = -238 \text{ KJ.mol}^{-1}$$

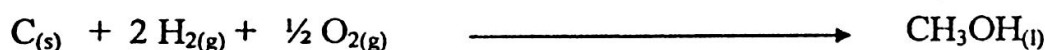
$$\Delta H^\circ \text{ sublimation du carbone} = 714 \text{ KJ.mol}^{-1}; R = 8.32 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$

Liaisons	H-H	O=O	C-O	C-C	C-H	O-H
$\Delta H \text{ (KJ.mol}^{-1}\text{)}$	-436	-498	-351	-347	-414	-456

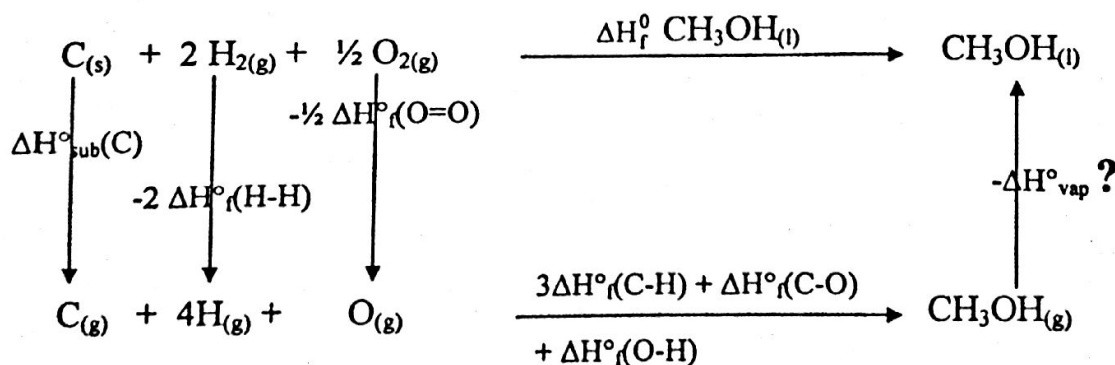
Eléments	C(s)	H ₂ (g)	O ₂ (g)
Capacité calorifique (J.K ⁻¹)	8.56	20.59	20.93

Solution de l'exercice 8

1) La réaction de formation de l'éthanol CH₃OH (l) à 298K



2) L'enthalpie de vaporisation du méthanol est calculée à partir du cycle de formation de l'éthanol liquide d'après les données de l'exercice.



$$\Delta H_f^\circ \text{CH}_3\text{OH}_{(l)} = \Delta H_{\text{sub}}^\circ(\text{C}) - 2 \Delta H_f^\circ(\text{H-H}) - \frac{1}{2} \Delta H_f^\circ(\text{O=O}) + 3\Delta H_f^\circ(\text{C-H}) +$$

$$\Delta H_f^\circ(\text{C-O}) + \Delta H_f^\circ(\text{O-H}) - \Delta H_{\text{vap}}^\circ ?$$

$$\begin{aligned}
 \text{On trouve } \Delta H_{\text{vap}}^\circ &= \Delta H_{\text{sub}}^\circ(\text{C}) - 2 \Delta H_f^\circ(\text{H-H}) - \frac{1}{2} \Delta H_f^\circ(\text{O=O}) + 3\Delta H_f^\circ(\text{C-H}) + \\
 &+ \Delta H_f^\circ(\text{C-O}) + \Delta H_f^\circ(\text{O-H}) - \Delta H_f^\circ \text{CH}_3\text{OH}_{(l)} = 714 - 2(-436) - 0,5(-498) + 3(-414) \\
 &+ (-351) + (-456) - (-239) = 25 \text{ kJ.mol}^{-1}
 \end{aligned}$$

Résumé de 2^{ème} semestre présenté par Mr AMMI SAID

3) Comme dans l'exercice on a deux $\Delta H_f^\circ \text{CH}_3\text{OH}_{(l)}$ à deux températures différentes et on cherche à Calculer le C_p de $\text{CH}_3\text{OH}_{(l)}$, on doit faire appel à l'équation de Kirchhoff

$$\Delta H_f^\circ \text{CH}_3\text{OH}_{(l)} (\text{à } 328 \text{ K}) - \Delta H_f^\circ \text{CH}_3\text{OH}_{(l)} (\text{à } 298 \text{ K}) = \Delta C_p (328 - 298)$$

$$\text{On tire } \Delta C_p = [\Delta H_f^\circ \text{CH}_3\text{OH}_{(l)} (\text{à } 328 \text{ K}) - \Delta H_f^\circ \text{CH}_3\text{OH}_{(l)} (\text{à } 298 \text{ K})] / [328 - 298]$$

$$= [-238 - (-239)] / [328 - 298] = 1/30 \text{ kJ.K}^{-1} = 33,333 \text{ J.K}^{-1}$$

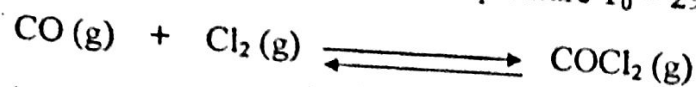
$$\Delta C_p = [C_p^\circ(\text{CH}_3\text{OH}_{(l)})] - [C_p(C_{(s)}) + 2 C_p(\text{H}_{2(g)}) + \frac{1}{2} C_p(\text{O}_{2(g)})]$$

$$C_p^\circ(\text{CH}_3\text{OH}_{(l)}) = \Delta C_p + [C_p(C_{(s)}) + 2 C_p(\text{H}_{2(g)}) + \frac{1}{2} C_p(\text{O}_{2(g)})]$$

$$= 33,333 + [8,56 + 2(20,59) + 0,5(20,93)] = 93,538 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$

Exercice 9

On donne la réaction suivante à la température $T_0 = 298\text{K}$



- 1) calculez l'enthalpie ΔH_R ; l'entropie ΔS_R et l'enthalpie libre ΔG_R de la réaction à 298K sachant que :
- 2) calculez l'enthalpie de la réaction à la température de 600K sachant que les capacités thermiques sont indépendantes de la température.

On donne :

Composé	$\text{CO}_{(g)}$	$\text{Cl}_{2(g)}$	$\text{COCl}_{2(g)}$
$\Delta H_f^\circ (\text{kJ.mol}^{-1})$	-110.5	0	-220
$\Delta S_f^\circ (\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1})$	197.9	222,9	289

composé	CO(g)	$\text{Cl}_2\text{(g)}$	$\text{COCl}_2\text{(g)}$
$C_p (\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1})$	29,31	34.02	57.7

Résumé de 2^{ème} semestre présenté par Mr AMMI

3) Comme dans l'exercice on a deux $\Delta H_f^\circ \text{CH}_3\text{OH}_{(l)}$ à deux températures différentes et on cherche à Calculer le C_p de $\text{CH}_3\text{OH}_{(l)}$, on doit faire appel à l'équation de Kirchhoff

$$\Delta H_f^\circ \text{CH}_3\text{OH}_{(l)} (\text{à } 328 \text{ K}) - \Delta H_f^\circ \text{CH}_3\text{OH}_{(l)} (\text{à } 298 \text{ K}) = \Delta C_p (328 - 298)$$

$$\text{On tire } \Delta C_p = [\Delta H_f^\circ \text{CH}_3\text{OH}_{(l)} (\text{à } 328 \text{ K}) - \Delta H_f^\circ \text{CH}_3\text{OH}_{(l)} (\text{à } 298 \text{ K})] / [328 - 298]$$

$$= [-238 - (-239)] / [328 - 298] = 1/30 \text{ kJ.K}^{-1} = 33,333 \text{ J.K}^{-1}$$

$$\Delta C_p = [C_p(\text{CH}_3\text{OH}_{(l)})] - [C_p(\text{C}_{(s)}) + 2 C_p(\text{H}_{2(g)}) + \frac{1}{2} C_p(\text{O}_{2(g)})]$$

$$C_p(\text{CH}_3\text{OH}_{(l)}) = \Delta C_p + [C_p(\text{C}_{(s)}) + 2 C_p(\text{H}_{2(g)}) + \frac{1}{2} C_p(\text{O}_{2(g)})]$$

$$= 33,333 + [8,56 + 2(20,59) + 0,5(20,93)] = 93,538 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$

Exercice 9

On donne la réaction suivante à la température $T_0 = 298\text{K}$



- 1) calculez l'enthalpie ΔH_R ; l'entropie ΔS_R et l'enthalpie libre ΔG_R de la réaction à 298K sachant que :
- 2) calculez l'enthalpie de la réaction à la température de 600K sachant que les capacités thermiques sont indépendantes de la température.

On donne :

Composé	CO(g)	Cl ₂ (g)	COCl ₂ (g)
$\Delta H_f^\circ (\text{kJ.mol}^{-1})$	-110.5	0	-220
$\Delta S_f^\circ (\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1})$	197.9	222,9	289

composé	CO(g)	Cl ₂ (g)	COCl ₂ (g)
$C_p (\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1})$	29,31	34.02	57.7

Résumé de 2^{ème} semestre présenté par Mr AMMI SAID

Solution de l'exercice 9

1) La loi de Hess permet de calculer ΔH°_R et ΔS°_R à 298 K

$$\Delta H_R = [\Delta H^\circ_f(\text{COCl}_{2(g)})] - [\Delta H^\circ_f(\text{CO}_{(g)}) + \Delta H^\circ_f(\text{Cl}_{2(g)})] = [-223] - [-110,3 + 0] = -112,7 \text{ kJ}$$

$$\Delta S_R = [\Delta S^\circ_f(\text{COCl}_{2(g)})] - [\Delta S^\circ_f(\text{CO}_{(g)}) + \Delta S^\circ_f(\text{Cl}_{2(g)})] = [289] - [197,9 + 222,9] = -131,8 \text{ J.K}^{-1}$$

$$\text{On déduit } \Delta G^\circ_R = \Delta H^\circ_R - T\Delta S^\circ_R = -112,7 - 298(-131,8 \cdot 10^{-3}) = -73,424 \text{ kJ}$$

2) Pour calculer ΔG_R à 600 K on doit calculer ΔH_R et ΔS_R à 600 K en utilisant la loi de Kirchhoff et déduit après ΔG°_R à 600 K

$$\Delta H_R(600 \text{ K}) = \Delta H^\circ_R(298 \text{ K}) + \int_{298}^{600} \Delta C_p dT \quad \text{et} \quad \Delta S_R(600 \text{ K}) = \Delta S^\circ_R(298 \text{ K}) + \int_{298}^{600} \frac{\Delta C_p}{T} dT$$

Comme les C_p sont considérés constants dans cet intervalle de T donc ΔC_p est aussi constant

$$\Delta H_R(600 \text{ K}) = \Delta H^\circ_R(298 \text{ K}) + \Delta C_p(600 - 298) \quad \text{et} \quad \Delta S_R(600 \text{ K}) = \Delta S^\circ_R(298 \text{ K}) + \Delta C_p \ln \frac{600}{298}$$

$$\text{Avec } \Delta C_p = C_p(\text{COCl}_{2(g)}) - [C_p(\text{CO}_{(g)}) + C_p(\text{Cl}_{2(g)})] = (57,7) - (29,31 + 34,02) = -5,63 \text{ J.K}^{-1}$$

$$\text{On trouve : } \Delta H_R(600 \text{ K}) = -112,7 + (-5,63 \cdot 10^{-3})(302) = -114,4 \text{ kJ}$$

$$\Delta S_R(600 \text{ K}) = -131,8 + (-5,63)(0,7) = -135,74 \text{ J.K}^{-1}$$

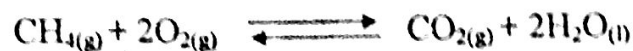
$$\text{On déduit } \Delta G_R \text{ à } 600 \text{ K} = \Delta H_R - T\Delta S_R = -114,4 - (600)(-135,74 \cdot 10^{-3}) = -32,956 \text{ kJ}$$

Résumé de 2^{ème} semestre présenté par Mr AMMI SAID

VII-3 Influence de la quantité d'un composé

Une augmentation de la quantité d'un composé appartenant à un équilibre provoque le déplacement de la réaction dans le sens d'une diminution de nombre de mole de ce composé ajouté et vice versa.

Exemple

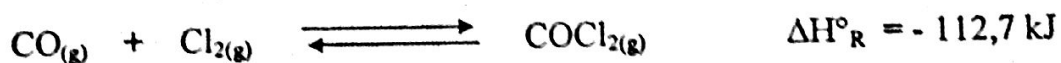


Si la pression P_{O_2} augmente, alors l'équilibre évoluera dans le sens 1 (sens où O_2 réagit) et si par contre la P_{O_2} diminue, alors cet équilibre va se déplacer dans le sens 2 (sens où le gaz O_2 se formera).

Applications

Exercice 1

On donne la réaction suivante à la température $T_0 = 298\text{K}$



Quelle est l'influence d'une augmentation sur l'équilibre

1. de température
2. de pression
3. de concentration en COCl_2 .

Solution de l'exercice 1

1. D'après le principe de Le chatelier :

Une augmentation de température déplace l'équilibre dans le sens endothermique. Comme le $\Delta H^\circ_{\text{R}}$ de la réaction donné correspondant au sens 1, est négatif (exothermique), alors le sens endothermique pour cette réaction est le sens opposé (sens 2).

Résumé de 2^{ème} semestre présenté par Mr AMMI SAID

Conclusion : l'équilibre se déplacera dans le sens 2

2. D'après le principe de Le chatelier :

Une augmentation de pression déplace l'équilibre dans le sens où le nombre de mole des gaz diminue. Ici la somme des coefficients des réactifs gazeux (1+1) est égale à celle du coefficient du produit gazeux (2) ou $\Delta n(\text{gaz}) = 0$.

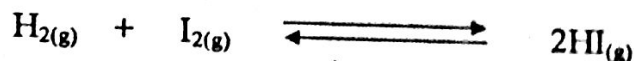
Conclusion : la pression n'a aucune influence.

3. D'après le principe de Le chatelier :

Une augmentation de la quantité d'un composé déplace l'équilibre dans le sens où ce composé réagira. Comme on a ajouté du COCl_2 , conclusion : l'équilibre se déplacera dans le sens 2 pour le faire réagir.

Exercice 2

Soit la réaction suivante :



A 25°C la constante d'équilibre de cette réaction est $K = 0,49$.

- donner l'expression théorique de la constante d'équilibre de cette réaction
- quelle est l'influence d'une diminution de pression sur cet équilibre ?
- en partant de 0,4 moles de I_2 et 0,4 moles de H_2 , quelle sera la composition du mélange à l'équilibre ?
- En déduire la constante de l'équilibre à 400 K. On donne $\Delta H_R = -11 \text{ kJ}$ et le considère constant entre 298 et 400 K.

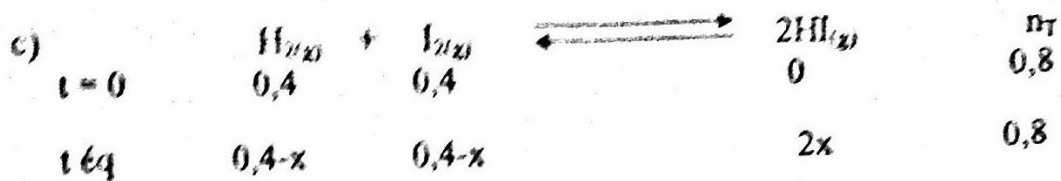
Solution de l'exercice 2

a. L'expression théorique de la constante d'équilibre de cette réaction

$$K_p = \frac{P_{\text{HI}}^2}{P_{\text{H}_2} \cdot P_{\text{I}_2}}$$

Résumé de 2^{ème} semestre présenté par Mr AMMI SAID

b) Ici la pression n'a aucune influence car $\Delta n(\text{gaz}) = 0$



$$K_p = \frac{p_{\text{HI}}^2}{p_{\text{H}_2} p_{\text{I}_2}} = \frac{\left(\frac{n_{\text{HI}} RT}{V}\right)^2}{\left(\frac{n_{\text{I}_2} RT}{V}\right) \left(\frac{n_{\text{H}_2} RT}{V}\right)} = \frac{n_{\text{HI}}^2}{(n_{\text{I}_2})(n_{\text{H}_2})} = \frac{4x^2}{(0,4-x)^2}$$

$$K_p (0,16 - 0,8x + x^2) - 4x^2 = 0 \Leftrightarrow (K_p - 4)x^2 - 0,8K_p x + 0,16K_p = 0$$

$$\Delta = (-0,8K_p)^2 - 4(K_p - 4)(0,16K_p) = (-0,8 \times 0,49)^2 - 4(0,49 - 4)(0,16 \times 0,49) = 1,2544$$

Les solutions sont :

$$x_1 = \frac{-(-0,8K_p) + \sqrt{\Delta}}{2(K_p - 4)} = -0,21 \quad (\text{x négatif !!}) \quad ; \quad x_2 = \frac{-(-0,8K_p) - \sqrt{\Delta}}{2(K_p - 4)} = 0,1037 \text{ mol}$$

la composition à l'équilibre est :

$$n_{\text{H}_2} = n_{\text{I}_2} = 0,4 - x = 0,2963 \text{ mol} \quad \text{et} \quad n_{\text{HI}} = 2x = 0,2074 \text{ mol}$$

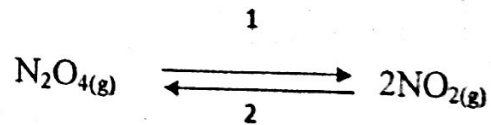
d) Pour calculer la constante de l'équilibre à 400 K (K_p') on doit utiliser la loi de Van't Hoff :

$$\ln(K_p') - \ln(K_p) = \Delta H_R \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T'} \right) \text{ ou } \ln(K_p') = \Delta H_R \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T'} \right) + \ln(K_p)$$

$$\ln(K_p') = (-11) \left(\frac{1}{298} - \frac{1}{400} \right) + \ln(0,49) = -0,7227 \text{ et } K_p' = 0,485$$

Résumé de 2^{ème} semestre présenté par Mr AMMI SAIDExercice 3

L'équilibre suivant se déroule à 25°C sous 1 atm.



- 1- sachant que la dissociation de 0.8 moles de N_2O_4 donne à l'équilibre 0.32 moles de NO_2 .
Calculer le coefficient de dissociation de N_2O_4 .
- 2- déterminer K_p de la réaction. Déduisez K_c ($R = 0.082 \text{ l.atm/K.mol}$)
- 3- Quand on diminue la température, le coefficient de dissociation diminue. La réaction dans le sens (1) est-elle exothermique ou endothermique ? Justifier.
- 4- Calculer la pression totale du mélange pour laquelle 14% de N_2O_4 sont dissociés à 25°C. ce résultat est-t-il prévisible ?

Solution de l'exercice 3

	$\text{N}_2\text{O}_{4(g)} \xrightleftharpoons[2]{1} 2\text{NO}_{2(g)}$		n_T
$t=0$	0,8	0	0,8
t_{eq}	$0,8 - x$	$2x$	$0,8+x$
t_{eq}	0,32	0,96	1,28

avec $0,8 - x = 0,32 \Rightarrow x = 0,48 \text{ mol}$ et $\alpha = \frac{n_{réagi}}{n_{initial}} = \frac{x}{0,8} = \frac{0,8-0,32}{0,8} = 0,6$

2- Détermination de K_p de la réaction : $K_p = \frac{P_{\text{NO}_2}^2}{P_{\text{N}_2\text{O}_4}}$

Avec $P_{\text{NO}_2} = \frac{n_{\text{NO}_2}}{n_T} \cdot P_T$ et $P_{\text{N}_2\text{O}_4} = \frac{n_{\text{N}_2\text{O}_4}}{n_T} \cdot P_T$

Comme dans l'énoncé de l'exercice, on a dit la réaction se déroule sous 1 atm, celle-ci est la pression totale.

Résumé de 2^{ème} semestre présenté par Mr AMMI SAID

$$\text{Avec } P_{NO_2} = \frac{0,96}{1,28} \cdot (1) = 0,75 \text{ atm}$$

$$\text{et } P_{N_2O_4} = \frac{0,32}{1,28} \cdot (1) = 0,25 \text{ atm}$$

$$\text{Ainsi } K_p = \frac{P_{NO_2}^2}{P_{N_2O_4}} = \frac{(0,75)^2}{0,25} = 2,25 \quad \text{et } K_C = K_p (RT)^{-\Delta n} = 2,25(0,082 \cdot 298)^{-(2-1)} = 0,092$$

3- D'une part, d'après le principe de Le chatelier, quand on diminue la température la réaction se déplace dans le sens exothermique. Et d'autre part, on sait aussi que si la réaction se déplace dans le sens (1) la dissociation augmente et automatiquement le coefficient de dissociation α va augmenter. D'après les données de l'exercice, ici α diminue, donc la réaction s'est déplacée dans le sens (2) et comme ce sens est favorisé par une diminution de température, donc cette réaction est exothermique dans le sens (2) !!

Conclusion :

la réaction est endothermique dans le sens (1)

le coefficient de dissociation diminue. La réaction dans le sens (1) est-elle exothermique ou endothermique ? Justifier.

4- La température est toujours 25 °C, donc K_p est le même et 14 % de N_2O_4 sont dissociés, donc $\alpha' = 0,14$ et $x' = 0,8 \cdot \alpha' = 0,112 \text{ mol}$

On déduit les pressions partielles dans ces nouvelles conditions :

$$P'_{NO_2} = \frac{2x'}{0,8+x'} \cdot P'_T = 0,2456 \cdot P'_T \quad \text{et } P'_{N_2O_4} = \frac{0,8-x'}{0,8+x'} \cdot P'_T = 0,7544 \cdot P'_T$$

On remplace ses pressions dans K_p et on tire P'_T

$$K_p = \frac{(0,2456 \cdot P'_T)^2}{0,7544 \cdot P'_T} = \frac{(0,2456)^2 \cdot P'_T}{0,7544} \Rightarrow P'_T = \frac{K_p \cdot 0,7544}{(0,2456)^2} = 6,128 \text{ atm}$$

D'après le principe de Le chatelier, si la pression augmente (comme ici) alors l'équilibre se déplace dans le sens où il y a moins de gaz. Selon cette réaction, il

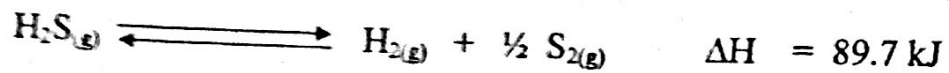
Résumé de 2^{ème} semestre présenté par Mr AMMI SAID

s'agit bien du sens (2) et dans ce sens la dissociation diminue et son coefficient α aussi (de $\alpha = 0,6$ vers $\alpha' = 0,14$)

Donc ce résultat est prévisible.

Exercice 4

A la température $T = 1362\text{K}$ le sulfure d'hydrogène (H_2S) se dissocie selon l'équilibre suivant :

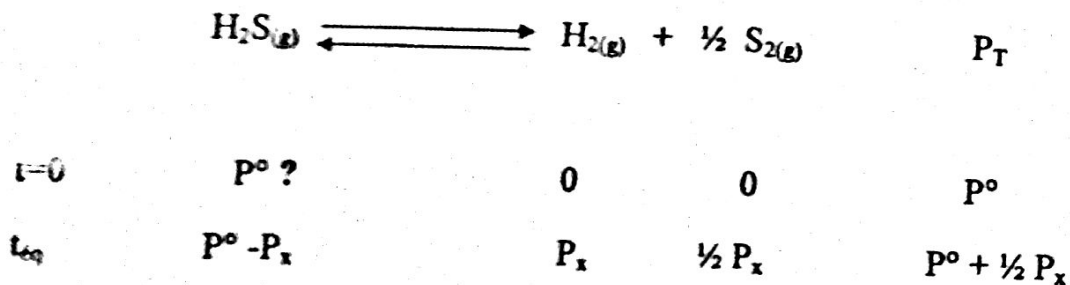


- 1) Lorsque l'équilibre est atteint à la température T , la pression totale est de 1 atm et la pression de H_2 est alors égale à 0,235 atm.
 - a) calculer K_p
 - b) déduire la pression initiale P^0 en H_2S
- 2) A une température T' , l'équilibre précédent est réalisé dans un volume V à partir de 4 moles de H_2S . la valeur de K_p' est alors $1,17 \cdot 10^{-2}$ et H_2S est dissocié à 2,5%.
 - a) déterminer la pression totale à l'équilibre
 - b) justifier sans calcul que T' est plus faible que T .
 - c) sachant que $T' = 1050\text{K}$, calculer le volume total V .

Donnée : $R = 0,082 \text{ l.atm.K}^{-1}\text{mol}^{-1}$

Solution de l'exercice 4

1)



a) à l'équilibre on a :

Résumé de 2^{ème} semestre présenté par Mr AMMI SAID

$$PH_2 = P_x = 0,235 \text{ atm et } PS_2 = \frac{1}{2} P_x = 0,1175 \text{ atm}$$

$$PH_2S = P_T - (PH_2 + PS_2) = 1 - (0,235 + 0,1175) = 0,6475 \text{ atm}$$

$$\text{Ainsi } K_p = \frac{PH_2 \sqrt{PS_2}}{PH_2S} = 0,1244$$

$$\text{b) } P_T = P^\circ + \frac{1}{2} P_x = 1 \text{ atm donc } P^\circ = P_T - \frac{1}{2} P_x = 0,8825 \text{ atm}$$

2)	$H_2S_{(g)}$	$\rightleftharpoons$	$H_{2(g)} + \frac{1}{2} S_{2(g)}$	n_T
t=0	4		0 0	4
t _{eq}	4-x		x $\frac{1}{2} x$	$4 + \frac{1}{2} x$
	$4(1-\alpha)$		4α 2α	$4 + 2\alpha$
	3,9		0,1 0,05	4,05

$$\text{Avec } x = 4\alpha = 0,1 \text{ mol car } H_2S \text{ est dissocié à } 2,5\% \text{ donc } \alpha = 0,025 = \frac{x}{4}$$

$$\text{a) } P_{H_2} = \frac{0,1}{4,05} \cdot P'_T ; \quad P_{S_2} = \frac{0,05}{4,05} \cdot P'_T ; \quad P_{H_2S} = \frac{3,9}{4,05} \cdot P'_T$$

$$K_p' = 1,17 \cdot 10^{-2} = \frac{P_{H_2} \sqrt{P_{S_2}}}{P_{H_2S}} = \frac{\frac{0,1}{4,05} \cdot P'_T \sqrt{\frac{0,05}{4,05} \cdot P'_T}}{\frac{3,9}{4,05} \cdot P'_T} = 2,85 \cdot 10^{-3} \sqrt{P'_T}$$

$$\text{On trouve } P'_T = 16,865 \text{ atm}$$

b) justifier sans calcul que T' est plus faible que T.

on remarque que le K_p a diminué ($0,1144 \longrightarrow 1,17 \cdot 10^{-2}$) quand on est passé de T à T'.

Résumé de 2^{ème} semestre présenté par Mr AMMI SAID

D'après la loi d'action de masse, K_p diminue indique que l'équilibre est déplacé dans le sens (2). D'après les données de l'exercice le sens (2) est un sens exothermique et pour le favoriser il faut refroidir. Conclusion $T' < T$

c) $T' = 1050\text{K}$, $P'_T = 16,865\text{ atm}$ et $n_T = 4,05\text{ mol}$

On tire $V = n_T RT/P'_T = 20,67\text{ l}$

Résumé de 2^{ème} semestre présenté par Mr AMMI SAID

D'après la loi d'action de masse, K_p diminue indique que l'équilibre est déplacé dans le sens (2). D'après les données de l'exercice le sens (2) est un sens exothermique et pour le favoriser il faut refroidir. Conclusion $T' < T$

c) $T' = 1050\text{K}$, $P'_T = 16,865\text{ atm}$ et $n_T = 4,05\text{ mol}$

On tire $V = n_T RT/P'_T = 20,67\text{ l}$

Résumé de 2^{ème} semestre présenté par Mr AMMI SAID**Application s****Exercice 1**

On dissout dans un 500ml d'eau 10^{-3} mol d'ammoniac NH_3 . Quel est le pH de la solution ainsi que son coefficient α ? $\text{pK}_a(\text{NH}_4^+/\text{NH}_3) = 9,2$

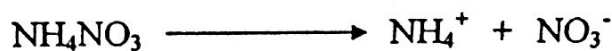
Solution de l'exercice 1

$$C_B = 10^{-3}/0.5 = 2 \cdot 10^{-3} \text{ N et } \text{pH} = \frac{1}{2} (9,2 + 14 + \log(2 \cdot 10^{-3})) = 10.25$$

$$\text{et } \alpha = \sqrt{\frac{K_b}{C_B}} \quad \text{avec } K_b = \frac{K_e}{K_a} = \frac{10^{-14}}{10^{-9,2}} = 10^{-4,8} \quad \text{on trouve } \alpha \approx 0.09$$

Exercice 2

Calculer le pH et α de 2 litre de solution contenant $2 \cdot 10^{-3}$ mol de nitrate d'ammonium NH_4NO_3 . sachant que le sel NH_4NO_3 se dissout totalement dans l'eau.

Solution de l'exercice 2

L'ion NH_4^+ se comporte comme acide faible.

$$C_A = 2 \cdot 10^{-3}/2 = 10^{-3} \text{ N et } \text{pH} = \frac{1}{2} (\text{pK}_a - \log(10^{-3})) = 6.1$$

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_a}{C_A}} = \sqrt{\frac{10^{-9,2}}{10^{-3}}} = 7,94 \cdot 10^{-4}$$

Exercice 3

Un litre d'eau contient 10^{-3} mol d'ammoniac et 10^{-3} mol de nitrates d'ammonium NH_4NO_3 . Calculer le pH du mélange sachant que le sel NH_4NO_3 se dissout totalement dans l'eau.

Solution de l'exercice 3

C'est un mélange d'une base faible (NH_3) avec un sel d'acide faible (NH_4^+ conjugué de NH_3) donc solution tampon.

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{n_{B,f}}{n_{A,f}} = 9,2 + \log \frac{10^{-3}}{10^{-3}} = 9,2 = \text{pK}_a$$

Résumé de 2^{ème} semestre présenté par Mr AMMI SAID

Exercice 4

On veut préparer 200 ml d'une solution tampon S de pH = 8,9 à partir de V_1 ml d'une solution d'ammoniaque de concentration $C_1 = 0,1$ N et V_2 ml d'une solution de chlorure d'ammonium NH_4Cl de concentration $C_2 = 0,15$ N.

$$\text{pKa}(\text{NH}_4^+/\text{NH}_3) = 9,2$$

- calculer V_1 et V_2 .
- Quelles sont les propriétés de la solution S ?

Solution de l'exercice 4

$$\text{a) } \text{pH} = \text{pKa} + \log \frac{n_{B,f}}{n_{A,f}} = 9,2 + \log \frac{C_1 \cdot V_1}{C_2 \cdot V_2} = 8,9$$

$$\text{avec } V_1 + V_2 = 0,2 \text{ l et } V_1/V_2 = 0,2/V_2 - 1$$

$$\log \frac{C_1 \cdot V_1}{C_2 \cdot V_2} = \log \frac{0,1 \cdot V_1}{0,15 \cdot V_2} = 8,9 - 9,2 = -0,3 \text{ et } 10^{-0,3} = \frac{0,1 \cdot V_1}{0,15 \cdot V_2} \text{ et on trouve}$$

$$\frac{V_1}{V_2} = 0,752 = 0,2/V_2 - 1 \text{ donc } V_2 = 114 \text{ ml et } V_1 = 200 - 114 = 86 \text{ ml}$$

- La solution tampon est une solution qui maintient approximativement le même pH malgré l'addition de petites quantités d'un acide ou d'une base, ou malgré une dilution.

Exercice 5

Un volume V_B contient x grammes d'une amine R-NH_2 ($M = 45$) la neutralisation complète de cette solution nécessite 20ml de HCl de pH = 1. Le pH au point d'équivalence de la solution (A) obtenue est 5,9.

- quelle est la masse x de RNH_2 contenue dans le volume V_B .
- sachant que $V_B = 30$ ml, calculez le pKa du couple $\text{RNH}_3^+/\text{RNH}_2$. Déduisez le coefficient de dissociation de RNH_2 .
- A la solution (A), on ajoute 100ml d'eau. que devient le pH ?
- A 50ml de la solution A, on ajoute $2 \cdot 10^{-3}$ mole de RNH_2 . Quel est le pH ? que devient le pH si on ajoute 200ml d'eau à la solution ?

Solution de l'exercice 5

- HCl est un acide fort donc son pH est : $\text{pH} = -\log(C_A)$ et $C_A = 10^{-\text{pH}} = 0,1$ N

Résumé de 2^{ème} semestre présenté par Mr AMMI SAID

A la neutralisation complète ou point d'équivalence, on peut écrire l'équation stoichiométrique :

$$C_A V_A = C_B V_B = C_{sel} V_{sel} = n_A = n_B = n_{sel}$$

On choisira l'égalité qui nous arrange.

$$n_B = \frac{m}{M} = C_A V_A \text{ on tire } x = m = M C_A V_A = (45) \cdot (0,1) \cdot (20 \cdot 10^{-3}) = 0,09 \text{ g}$$

2) Comme on a parmi les données la valeur d'un pH, on doit utiliser donc son équation et chercher notre inconnu !!

A la neutralisation complète, il reste juste le sel de l'acide faible conjugué

$$pH_{sel} = \frac{1}{2} (pK_a - \log C_{sel}) \text{ avec } C_{sel} = \frac{C_A V_A}{V_{sel}} = \frac{(0,1) \cdot (20 \cdot 10^{-3})}{(20+30) \cdot 10^{-3}} = 0,04 \text{ N}$$

$$pK_a = 2 pH + \log C_{sel} = 2(5,9) + \log(0,04) = 10,4$$

dans le cas d'une base faible on a : en supposant que cette base est très faible

$$\text{on peut écrire } \alpha = \sqrt{\frac{K_b}{C_B}}$$

$$\text{avec } K_b = 10^{-pK_b} = 10^{-(10-pK_a)} = 2,512 \cdot 10^{-4}$$

$$C_B = \frac{C_A V_A}{V_B} = \frac{(0,1) \cdot (20 \cdot 10^{-3})}{30 \cdot 10^{-3}} = 0,066 \text{ N} \text{ donc } \alpha = \sqrt{\frac{2,512 \cdot 10^{-4}}{0,066}} = 0,061$$

Comme $\alpha < 0,1$ cette approximation est acceptable.

3) Ajouter 100ml d'eau à la solution (A) revient à la diluer et diminuer ainsi sa concentration C_{sel} sans changer le nombre de mole du sel.

$$C_{sel} \cdot V = C'_{sel} V'$$

$$\text{On tire } C'_{sel} = \frac{C_{sel} \cdot V}{V'} = \frac{0,04 \cdot (50 \cdot 10^{-3})}{(100+50) \cdot 10^{-3}} = 0,0133 \text{ N}$$

$$pH'_{sel} = \frac{1}{2} (pK_a - \log C'_{sel}) = \frac{1}{2} (10,4 - \log 0,0133) = 6,138$$

4) Dans ce mélange on a deux espèces : $RNH_3^+ Cl^-$ (sel d'acide faible) + RNH_2 base faible. Il s'agit bien de la solution tampon dont le pH est

$$pH = pK_a + \log \frac{n_{base\ faible}}{n_{acide\ faible}} = 10,4 + \log \frac{C_{sel} \cdot V}{2 \cdot 10^{-3}} = 10,4 + \log \frac{0,04 \cdot (50 \cdot 10^{-3})}{2 \cdot 10^{-3}} = 10,4$$

Résumé de 2^{ème} semestre présenté par Mr AMIM SAID

dans la solution tampon le pH est constant et ne dépend pas du volume. Donc l'ajout de 200 d'eau ou même plus ne modifie pas le pH.

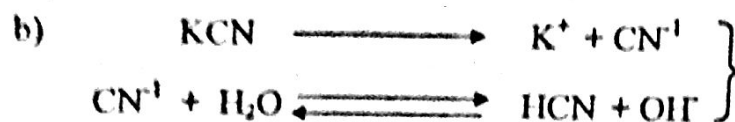
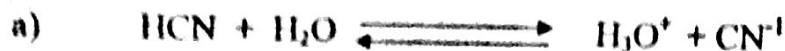
Exercice 6

Soient deux solutions aqueuses suivantes :

- 50 ml de HCN 10^{-1} M (solution A)
 - 100 ml de KCN 10^{-2} M (solution B)
- 1) Ecrivez les réactions de dissociation de HCN et de KCN dans l'eau.
 - 2) Déterminez le pH de chacune des solutions A et B.
 - 3) A la solution (A), on ajoute 150 ml d'eau. quel est alors le pH de la solution obtenue.
 - 4) On mélange la solution (A) et la solution (B). quel est le pH du mélange obtenu.
- On donne : $pK_a(\text{HCN}/\text{CN}^-) = 9.22$

Solution de l'exercice 6

1) Les réactions de dissociation de HCN et de KCN dans l'eau sont :



2) Le pH des solutions A et B

Solution A = solution d'acide faible

$$\text{pH} = \text{pH}_{\text{A.F}} = \frac{1}{2}(pK_a - \text{Log}C_A) = \frac{1}{2}(9.22 - \text{Log}0.1) = 5.11$$

Solution B = solution de sel de base faible

$$\text{pH}_{\text{K.B.F}} = \frac{1}{2}(pK_a + 14 + \text{Log}C_{\text{sel}}) = \frac{1}{2}(9.22 + 14 + \text{Log}0.01) = 10.61$$

3) ajouter 150 ml d'eau à la solution (A) est une dilution et la concentration de l'acide va diminuer sans que le nombre de mole change

Résumé de 3^{ème} année présentée par ME AMMI SAID

$$C_A \cdot V_A = C'_A \cdot V'_A \quad \text{avec } V'_A = 50 + 150 = 200 \text{ ml}$$

$$\text{On tire } C'_A = \frac{C_A \cdot V_A}{V'_A} = \frac{0,1 (50 \cdot 10^{-3})}{(150+50) \cdot 10^{-3}} = 0,025 \text{ N}$$

Le nouveau pH est alors :

$$\text{pH}_{\text{A.F}} = \frac{1}{2} (\text{pKa} + \text{Log}(C'_A)) = \frac{1}{2} (9,22 + \text{Log} 0,025) = 5,41$$

4) Le mélange de la solution (A) avec la solution (B) donne une solution tampon :

$$\text{pH} = \text{pKa} + \log \frac{n_{\text{base faible}}}{n_{\text{acide faible}}} = 10,4 + \log \frac{C_{\text{sel}} V_{\text{sel}}}{C_A V_A} = 9,22 + \log \frac{0,1 (50 \cdot 10^{-3})}{0,01 (100 \cdot 10^{-3})} = 9,92$$

Exercice 7

On prépare 100ml d'une solution aqueuse A, contenant 0,224grs de lactate de sodium (de formule $\text{CH}_3\text{CH(OH)COO Na}^+$ et de masse moléculaire $M = 112\text{grs.}$)

- quel est le pH de la solution (A) ($\text{pKa} = 3,8$ de l'acide lactique $\text{CH}_3\text{CH(OH)COOH}$).
- Calculer le pH d'une solution (B), obtenue par le mélange de 50ml de la solution (A) et 200ml d'une solution d'acide lactique $5 \cdot 10^{-3}\text{M}$
- Quel volume d'acide chlorhydrique 2mol/l, faut-il ajouter à 100ml de la solution (A) pour neutraliser le lactate en acide lactique ? quel est alors le pH ?

Solution de l'exercice 7

a- La solution (A) est celle d'un sel basique faible, donc son pH est :

$$\text{pH}_{\text{sel(b.f)}} = \frac{1}{2} (\text{pKa} + 14 + \text{Log} C_{\text{bf}}) \quad \text{avec } C_{\text{bf}} = \frac{m}{M \cdot V} = \frac{0,224}{(112)(0,1)} = 0,02 \text{ N}$$

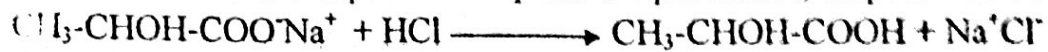
$$\text{pH}_{\text{sel(b.f)}} = \frac{1}{2} (3,8 + 14 + \text{Log} 0,02) = 8,05$$

b- La solution (B) est un mélange d'un sel de base faible avec son acide faible conjugué, il s'agit donc d'une solution tampon.

Résumé de 2^{ème} semestre présenté par Mr AMMI SAID

$$pH = pK_a + \log \frac{n_{base\ faible}}{n_{acide\ faible}} = 3,8 + \log \frac{C_{sel} \cdot V_{sel}}{C_A \cdot V_A} = 3,8 + \log \frac{0,02 \cdot (50 \cdot 10^{-3})}{0,005 \cdot (200 \cdot 10^{-3})} = 3,8$$

c- A la neutralisation complète ou au point d'équivalence, on peut écrire :



$$C_{(A)} V_{(A)} = C_{(HCl)} V_{(HCl)} \quad ?$$

$$V_{(HCl)} = \frac{C_{(A)} \cdot V_{(A)}}{C_{(HCl)}} = \frac{0,02 \cdot (100 \cdot 10^{-3})}{2} = 10^{-3} \ell = 1 \text{ ml}$$

A la neutralisation il reste dans la solution l'acide lactique formé (acide faible) avec du Na^+Cl^- qui est un sel inerte chimiquement

$$\text{Donc } pH_{Af} = \frac{1}{2} (pK_a - \log C_{Af}) \text{ avec } C_{Af} = \frac{C_{(A)} \cdot V_{(A)}}{V_T} = \frac{0,02 \cdot (100 \cdot 10^{-3})}{101 \cdot 10^{-3}} = 0,0198 \text{ N}$$

$$pH_{Af} = \frac{1}{2} (3,8 - \log 0,0198) = 2,752$$

Exercice 8

On dispose d'une solution (A) d'acide fluorhydrique (HF) de normalité N_A et de volume V_A .

- 1) écrire la réaction de dissociation de HF dans l'eau, en précisant les couples acide/base conjuguée.
- 2) On neutralise complètement la solution (A) par un volume $V_B = 20\text{ml}$ de solution de KOH de $pH = 12$.
 - a) calculer la masse m de HF dissoute dans la solution (A)
 - b) Sachant qu'au point d'équivalence le $pH = 7,51$ et que $V_A = 10\text{ml}$, calculer le pK_a de l'acide HF
 - c) Déduire le pH de la solution (A)
 - d) On ajoute de l'eau à la solution (A), on obtient une solution (B). dans laquelle des solutions (A) ou (B) HF sera-t-il le plus dissocié ? Justifier.
- 3) On ajoute à la solution (A) un volume de solution initiale de KOH, on obtient une solution (C) contenant $5,8 \cdot 10^{-3} \text{ g}$ de sel. Calculer le pH de la solution (C). conclure.

$$K : 39 ; F : 19 ; H : 1$$

Solution de l'exercice 8

Les couples acide/base conjuguée sont : HF / F^- et H_3O^+ / H_2O

2)

Résumé de 2^{ème} semestre présenté par Mr AMMI SAID

a) A la neutralisation complète ou point d'équivalence, on peut écrire l'équation magique : $C_A V_A = C_B V_B = C_{sel} V_{sel} = n_A = n_B = n_{sel}$

KOH est une base forte de $pH = 14 + \log C_B$

Donc $C_B = C_{KOH} = 10^{(pH-14)} = 0,01 \text{ N}$

On choisira l'égalité :

$$C_B V_B = n_A = \frac{m}{M_{HF}} \text{ et } m = C_B V_B M_{HF} = 10^{-2}(20 \cdot 10^{-3})(19 + 1) = 4 \cdot 10^{-3} \text{ g} = 4 \text{ mg}$$

b) Au point d'équivalence le $pH = 7,51$ est celui d'un sel de base faible (K^+F^-) et $V_A = V_{HF} = 10 \text{ ml}$

$$pH_{sel(B)} = \frac{1}{2}(pK_a + 14 + \log C_{sel}) \text{ avec } C_{sel} = \frac{C_B \cdot V_B}{V_T} = \frac{0,01 \cdot (20 \cdot 10^{-3})}{30 \cdot 10^{-3}} = 0,0066 \text{ N}$$

$$pK_a = 2pH - 14 - \log C_{sel} = 2(7,51) - 14 - \log(0,0066) = 3,2$$

$$c) pH_{(A)} = pH_{(A)} = \frac{1}{2}(pK_a - \log C_{(A)})$$

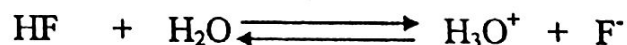
$$\text{avec } C_{(A)} = \frac{m_A}{M_A \cdot V_A} = \frac{4 \cdot 10^{-3}}{20 \cdot (10 \cdot 10^{-3})} = 0,02 \text{ N}$$

$$pH_{(A)} = \frac{1}{2}(3,2 - \log 0,02) = 2,45$$

d) La solution (B) est plus diluée que la solution (A), et d'après la loi d'Oswald, la dilution augmente la dissociation

$$\alpha = \sqrt{\frac{K}{C}} \text{ si } C \searrow \text{ alors } \alpha \nearrow \text{ et la dissociation } \nearrow$$

Ou encore d'après le principe de Le chatelier,



L'ajout de H_2O va déplacer l'équilibre de dissociation de l'acide HF vers le sens(1), donc la dissociation augmentera.

Conclusion : HF sera plus dissocié en solution (B).

3) La solution (C) contient $5,8 \cdot 10^{-3} \text{ g}$ de sel.

$$n_{sel} = \frac{m}{M} = \frac{5,8 \cdot 10^{-3}}{(39+19)} = 10^{-4} \text{ mol} \text{ avec } n_{HF} = \frac{m}{M} = \frac{4 \cdot 10^{-3}}{(20)} = 2 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

$n_{sel} = \frac{n_{HF}}{2}$, on constate que l'ajout de KOH a neutralisé la moitié de l'acide.

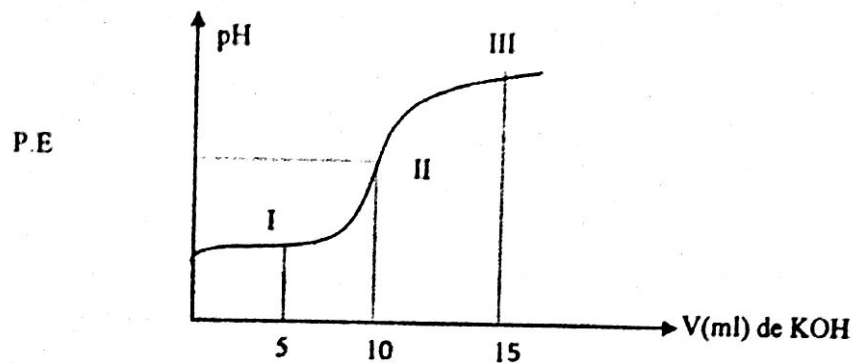
Donc il s'agit bien de la demi-neutralisation d'un acide faible et la solution obtenue est une solution tampon de $pH = pK_a = 3,2$

Exercice 9

Résumé de 2^{ème} semestre présenté par Mr AMMI SAID

On considère une solution aqueuse (A) contenant un acide HA ($pK_a = 4,8$), ayant une concentration 0,1M

- 1) Ecrire la réaction de dissociation de cet acide dans l'eau
- 2) Calculer le pH de la solution (A)
- 3) On fait agir une solution (B) de potasse KOH sur 10ml de la solution (A) ; on obtient la courbe de neutralisation suivante :

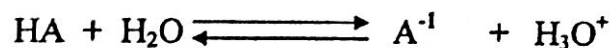


Calculer le pH de la solution B de potasse KOH

- 4) calculer le pH aux points I, II et III de la courbe
- 5) A partir du sel formé au point II de cette courbe, montrez qualitativement (sans faire de calculs), comment obtenir une solution tampon

Solution de l'exercice 9

- 1) La réaction de dissociation de cet acide dans l'eau est



- 2) La solution (A) est un acide faible de $pH_{(A)} = \frac{1}{2}(4,8 - \log 0,1) = 2,9$

- 3) A la neutralisation on a : $C_{(A)} V_{(A)} = C_{(KOH)} V_{(KOH)}$

$$V_{KOH} \text{ est tiré du graphe } = 10 \text{ ml (le point II)} ; C_{KOH} = \frac{C_{(A)} \cdot V_{(A)}}{V_{KOH}} = \frac{0,1 \cdot (10 \cdot 10^{-3})}{10 \cdot 10^{-3}} = 0,1$$

N

Résumé de 2^{ème} semestre présenté par Mr AMMI SAID

KOH est une base forte de $\text{pH} = 14 + \log C_B = 13$

- 4) Au point (I) $V_{\text{KOH}} = 5 = \frac{V_{\text{KOH}}(II)}{2}$ donc il s'agit bien de la demi-neutralisation d'acide faible et la solution obtenue est une solution tampon de $\text{pH} = \text{pKa} = 4,8$

Au point (II) il s'agit bien de la neutralisation d'acide faible par KOH et la solution obtenue est celle d'un sel de base faible dont le pH est :

$$\text{pH}_{\text{sel(B.F)}} = \frac{1}{2} (\text{pKa} + 14 + \text{Log} C_{\text{sel}}) \quad \text{avec } C_{\text{sel}} = \frac{C(A) \cdot V(A)}{V_T} = \frac{0,1 \cdot (10 \cdot 10^{-3})}{20 \cdot 10^{-3}} = 0,05 \text{ N}$$

$$\text{pH}_{\text{sel(B.F)}} = \frac{1}{2} (4,8 + 14 + \text{Log} 0,05) = 8,75$$

Au point (III) c'est clair qu'on après neutralisation et il reste dans la solution un sel de base faible (K^+A^-) et un excès de la base forte KOH. Dans ce cas, on peut négliger la base faible devant la base forte et le pH est :

$$\text{pH}_{\text{(B.F)}} = 14 + \text{Log } C'_{\text{KOH}} \quad \text{avec } C'_{\text{KOH}} = \frac{n_{\text{excès}}}{V_T} = \frac{(0,1) \cdot (15-10) \cdot 10^{-3}}{(15+10) \cdot 10^{-3}} = 0,02 \text{ N}$$

$$\text{et } \text{pH}_{\text{(B.F)}} = 14 + \text{Log } 0,02 = 12,3$$

5) Le sel formé au point (II) est un sel de nature base faible (K^+A^-)

Une solution tampon peut être fabriquée par ajout à cette solution (II) soit

- Une quantité équimolaire de l'acide conjugué ($n_{\text{HA}} = n_{\text{K}^+\text{A}^-}$)
- On neutralise à moitié ce sel de base faible par un acide fort comme HCl

$$\text{avec : } n_{\text{HCl}} = \frac{n_{(\text{K}^+\text{A}^-)}}{2}$$

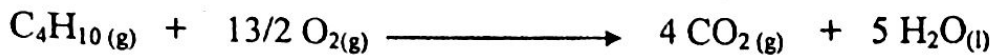
Résumé de 2^{ème} semestre présenté par Mr AMMI SAID

Données :

$$R = 8.32 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}; \Delta H^\circ_f(\text{CO}_2)_g = -394 \text{ kJ.mol}^{-1}; \Delta H^\circ_f(\text{H}_2\text{O}_{(l)}) = -285 \text{ kJ.mol}^{-1}; \\ \Delta H^\circ_f(\text{C}_4\text{H}_{10})_g = -107 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

Solution de l'exercice 6

1) La réaction de combustion du butane est :



2) l'enthalpie de combustion est calculée par la loi de Hess :

$$\Delta H^\circ_c = [4 \Delta H^\circ_f(\text{CO}_{2(g)}) + 5 \Delta H^\circ_f(\text{H}_2\text{O}_{(l)})] - [\Delta H^\circ_f(\text{C}_4\text{H}_{10(g)}) + 13/2 \Delta H^\circ_f(\text{O}_{2(g)})] \\ = [4(-394) + 5(-285)] - [(-107)] = -2894 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

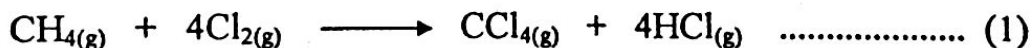
3) Comme ΔH_c est négatif alors cette réaction est exothermique.

4) La quantité de chaleur échangée Q_v est donnée par la relation :

$$Q^\circ_v = \Delta U^\circ_c = \Delta H^\circ_c - \Delta nRT = (-2894) - [4 - (1 + 13/2)](8.32 \cdot 10^{-3})(298) \\ = -2885.32 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

Exercice 7

La réaction de chloration du méthane se fait en phase gazeuse à 298K selon la réaction :



- 1- calculer l'enthalpie de formation de la liaison C-Cl dans $\text{CCl}_4(g)$ à partir du cycle de formation
- 2- déduire la variation d'enthalpie de la réaction (1). La réaction est-elle endothermique ou exothermique ?
- 3- calculer la variation de l'énergie interne de la réaction (1)
- 4- En déduire ΔG° de cette réaction et dire si la réaction est possible dans ces conditions.
- 5- A partir de quelle température cette réaction devient impossible ? on suppose que ΔH°_R et ΔS°_R sont constants .

Données :

$$\Delta H^\circ_{\text{Cl-Cl}} = -242 \text{ kJ/mol}; \Delta H^\circ_{\text{sub}}(\text{C}) = 714 \text{ kJ/mol}; \Delta H^\circ_{\text{C-H}} = -410 \text{ kJ/mol}; \Delta H^\circ_f(\text{CCl}_{4(l)}) = -135 \text{ kJ/mol}; \Delta H^\circ_{(\text{H-Cl})} = -430 \text{ kJ/mol}; \Delta H^\circ_{\text{vap}}(\text{CCl}_4) = 32.6 \text{ kJ/mol};$$

Résumé de 2^{ème} semestre présenté par Mr AMMI SAID

Exercice 4

On veut préparer 200 ml d'une solution tampon S de pH = 8,9 à partir de V_1 ml d'une solution d'ammoniaque de concentration $C_1 = 0,1$ N et V_2 ml d'une solution de chlorure d'ammonium NH_4Cl de concentration $C_2 = 0,15$ N.

$$\text{pKa}(\text{NH}_4^+/\text{NH}_3) = 9,2$$

- calculer V_1 et V_2 .
- Quelles sont les propriétés de la solution S ?

Solution de l'exercice 4

$$\text{a) } \text{pH} = \text{pKa} + \log \frac{n_{B,f}}{n_{A,f}} = 9,2 + \log \frac{C_1 \cdot V_1}{C_2 \cdot V_2} = 8,9$$

$$\text{avec } V_1 + V_2 = 0,2 \text{ l et } V_1/V_2 = 0,2/V_2 - 1$$

$$\log \frac{C_1 \cdot V_1}{C_2 \cdot V_2} = \log \frac{0,1 \cdot V_1}{0,15 \cdot V_2} = 8,9 - 9,2 = -0,3 \text{ et } 10^{-0,3} = \frac{0,1 \cdot V_1}{0,15 \cdot V_2} \text{ et on trouve}$$

$$\frac{V_1}{V_2} = 0,752 = 0,2/V_2 - 1 \text{ donc } V_2 = 114 \text{ ml et } V_1 = 200 - 114 = 86 \text{ ml}$$

- La solution tampon est une solution qui maintient approximativement le même pH malgré l'addition de petites quantités d'un acide ou d'une base, ou malgré une dilution.

Exercice 5

Un volume V_B contient x grammes d'une amine R-NH_2 ($M = 45$) la neutralisation complète de cette solution nécessite 20ml de HCl de pH = 1. Le pH au point d'équivalence de la solution (A) obtenue est 5,9.

- quelle est la masse x de RNH_2 contenue dans le volume V_B .
- sachant que $V_B = 30$ ml, calculez le pKa du couple $\text{RNH}_3^+/\text{RNH}_2$. Déduisez le coefficient de dissociation de RNH_2 .
- A la solution (A), on ajoute 100ml d'eau. que devient le pH ?
- A 50ml de la solution A, on ajoute $2 \cdot 10^{-3}$ mole de RNH_2 . Quel est le pH ? que devient le pH si on ajoute 200ml d'eau à la solution ?

Solution de l'exercice 5

- HCl est un acide fort donc son pH est : $\text{pH} = -\log(C_A)$ et $C_A = 10^{-\text{pH}} = 0,1$ N

Résumé de 2^{ème} semestre présenté par Mr AMMI SAID

A la neutralisation complète ou point d'équivalence, on peut écrire l'équation magique :

$$C_A V_A = C_B V_B = C_{sel} V_{sel} = n_A = n_B = n_{sel}$$

On choisira l'égalité qui nous arrange.

$$n_B = \frac{m}{M} = C_A V_A \text{ on tire } x = m = M C_A V_A = (45) \cdot (0,1) \cdot (20 \cdot 10^{-3}) = 0,09 \text{ g}$$

2) Comme on a parmi les données la valeur d'un pH, on doit utiliser donc son équation et chercher notre inconnu !!

A la neutralisation complète, il reste juste le sel de l'acide faible conjugué

$$pH_{sel} = \frac{1}{2} (pK_a - \log C_{sel}) \text{ avec } C_{sel} = \frac{C_A \cdot V_A}{V_{sel}} = \frac{(0,1) \cdot (20 \cdot 10^{-3})}{(20+30) \cdot 10^{-3}} = 0,04 \text{ N}$$

$$pK_a = 2 \text{ pH} + \log C_{sel} = 2(5,9) + \log(0,04) = 10,4$$

dans le cas d'une base faible on a : en supposant que cette base est très faible

$$\text{on peut écrire } \alpha = \sqrt{\frac{K_b}{C_B}}$$

$$\text{avec } K_b = 10^{-pK_b} = 10^{-(10-pK_a)} = 2,512 \cdot 10^{-4}$$

$$C_B = \frac{C_A \cdot V_A}{V_B} = \frac{(0,1) \cdot (20 \cdot 10^{-3})}{30 \cdot 10^{-3}} = 0,066 \text{ N} \text{ donc } \alpha = \sqrt{\frac{2,512 \cdot 10^{-4}}{0,066}} = 0,061$$

Comme $\alpha < 0,1$ cette approximation est acceptable.

3) Ajouter 100ml d'eau à la solution (A) revient à la diluer et diminuer ainsi sa concentration C_{sel} sans changer le nombre de mole du sel.

$$C_{sel} \cdot V = C'_{sel} V'$$

$$\text{On tire } C'_{sel} = \frac{C_{sel} \cdot V}{V'} = \frac{0,04 \cdot (50 \cdot 10^{-3})}{(100+50) \cdot 10^{-3}} = 0,0133 \text{ N}$$

$$pH'_{sel} = \frac{1}{2} (pK_a - \log C'_{sel}) = \frac{1}{2} (10,4 - \log 0,0133) = 6,138$$

4) Dans ce mélange on a deux espèces : $RNH_3^+ Cl^-$ (sel d'acide faible) + RNH_2 base faible. Il s'agit bien de la solution tampon dont le pH est

$$pH = pK_a + \log \frac{n_{base\ faible}}{n_{acide\ faible}} = 10,4 + \log \frac{C_{sel} \cdot V}{2 \cdot 10^{-3}} = 10,4 + \log \frac{0,04 \cdot (50 \cdot 10^{-3})}{2 \cdot 10^{-3}} = 10,4$$

Résumé de 2^{ème} semestre présenté par Mr AMMI SAID

dans la solution tampon le pH est constant et ne dépend pas du volume. Donc l'ajout de 200 d'eau ou même plus ne modifie pas le pH.

Exercice 6

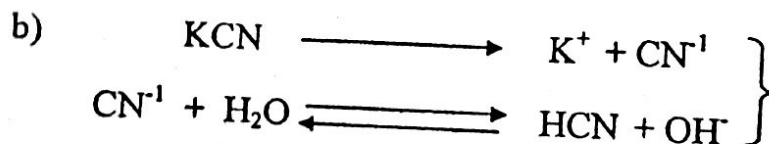
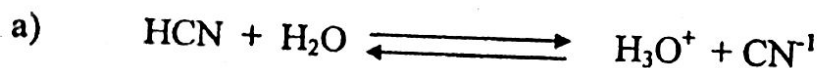
Soient deux solutions aqueuses suivantes :

- 50 ml de HCN $10^{-1}M$ (solution A)
 - 100ml de KCN $10^{-2}M$ (solution B)
- 1) Ecrivez les réactions de dissociation de HCN et de KCN dans l'eau.
 - 2) Déterminez le pH de chacune des solutions A et B.
 - 3) A la solution (A), on ajoute 150ml d'eau. quel est alors le pH de la solution obtenue.
 - 4) On mélange la solution (A) et la solution (B). quel est le pH du mélange obtenu.

On donne : $pK_a(\text{HCN}/\text{CN}^-) = 9.22$

Solution de l'exercice 6

1) Les réactions de dissociation de HCN et de KCN dans l'eau sont :



2) Le pH des solutions A et B

Solution A = solution d'acide faible

$$\text{pH} = \text{pH}_{\text{A.f}} = \frac{1}{2} (pK_a - \text{Log} C_A) = \frac{1}{2} (9.22 - \text{Log} 0,1) = 5,11$$

Solution B = solution de sel de base faible

$$\text{pH}_{\text{sel(B.f)}} = \frac{1}{2} (pK_a + 14 + \text{Log} C_{\text{sel}}) = \frac{1}{2} (9,22 + 14 + \text{Log} 0,01) = 10,61$$

3) ajouter 150ml d'eau à la solution (A) est une dilution et la concentration de l'acide va diminuer sans que le nombre de mole change

Résumé de 2^{ème} semestre présenté par Mr AMMI SAID

On tire $C'_A = \frac{C_A \cdot V_A}{V'_A} = \frac{0,1 (50 \cdot 10^{-3})}{(150+50) \cdot 10^{-3}} = 0,025 \text{ N}$ avec $V'_A = 50 + 150 = 200 \text{ ml}$

Le nouveau pH est alors :

$$\text{pH}'_{A,f} = \frac{1}{2} (\text{pKa} - \text{Log} C'_A) = \frac{1}{2} (9,22 - \text{Log} 0,025) = 5,41$$

4) Le mélange de la solution (A) avec la solution (B) donne une solution tampon :

$$\text{pH} = \text{pKa} + \log \frac{n_{\text{base faible}}}{n_{\text{acide faible}}} = 10,4 + \log \frac{C_{\text{sel}} \cdot V_{\text{sel}}}{C_A \cdot V_A} = 9,22 + \log \frac{0,1 (50 \cdot 10^{-3})}{0,01 (100 \cdot 10^{-3})} = 9,92$$

Exercice 7

On prépare 100ml d'une solution aqueuse A, contenant 0,224grs de lactate de sodium (de formule $\text{CH}_3\text{-CHOH-COO}^-\text{Na}^+$ et de masse moléculaire $M = 112\text{grs.}$)

- quel est le pH de la solution (A) ($\text{pKa} = 3,8$ de l'acide lactique $\text{CH}_3\text{CHOHCOOH}$).
- Calculer le pH d'une solution (B), obtenue par le mélange de 50ml de la solution (A) et 200ml d'une solution d'acide lactique $5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$
- Quel volume d'acide chlorhydrique 2 mol/l . faut-il ajouter à 100ml de la solution (A) pour neutraliser le lactate en acide lactique ? quel est alors le pH ?

Solution de l'exercice 7

a- La solution (A) est celle d'un sel basique faible, donc son pH est :

$$\text{pH}_{\text{sel(B.O)}} = \frac{1}{2} (\text{pKa} + 14 + \text{Log} C_{B,f}) \text{ avec } C_{B,f} = \frac{m}{M V} = \frac{0,224}{(112)(0,1)} = 0,02 \text{ N}$$

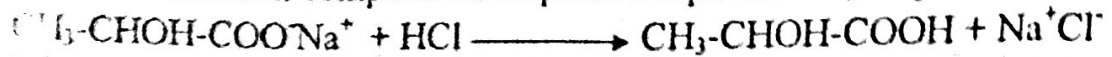
$$\text{pH}_{\text{sel(B.O)}} = \frac{1}{2} (3,8 + 14 + \text{Log} 0,02) = 8,05$$

b- La solution (B) est un mélange d'un sel de base faible avec son acide faible conjugué, il s'agit donc d'une solution tampon.

Résumé de 2^{ème} semestre présenté par Mr AMMI SAID

$$pK_a + \log \frac{n_{\text{base faible}}}{n_{\text{acide faible}}} = 3,8 + \log \frac{C_{\text{sel}} \cdot V_{\text{sel}}}{C_A \cdot V_A} = 3,8 + \log \frac{0,02 \cdot (50 \cdot 10^{-3})}{0,005 \cdot (200 \cdot 10^{-3})} = 3,8$$

c- A la neutralisation complète ou au point d'équivalence, on peut écrire :



$$C_{(A)} V_{(A)} = C_{(\text{HCl})} V_{(\text{HCl})}$$

$$V_{(\text{HCl})} = \frac{C_{(A)} \cdot V_{(A)}}{C_{(\text{HCl})}} = \frac{0,02 (100 \cdot 10^{-3})}{2} = 10^{-3} \ell = 1 \text{ ml}$$

A la neutralisation il reste dans la solution l'acide lactique formé (acide faible) avec du Na^+Cl^- qui est un sel inerte chimiquement

$$\text{Donc } \text{pH}_{\text{A.f}} = \frac{1}{2} (pK_a - \log C_{\text{A.f}}) \text{ avec } C_{\text{A.f}} = \frac{C_{(A)} \cdot V_{(A)}}{V_T} = \frac{0,02 \cdot (100 \cdot 10^{-3})}{101 \cdot 10^{-3}} = 0,0198 \text{ N}$$

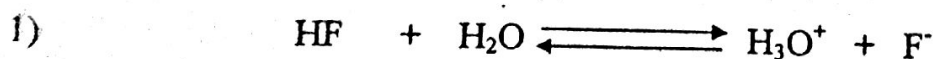
$$\text{pH}_{\text{A.f}} = \frac{1}{2} (3,8 - \log 0,0198) = 2,752$$

Exercice 8

On dispose d'une solution (A) d'acide fluorhydrique (HF) de normalité N_A et de volume V_A .

- 1) écrire la réaction de dissociation de HF dans l'eau, en précisant les couples acide/base conjuguée.
- 2) On neutralise complètement la solution (A) par un volume $V_B = 20\text{ml}$ de solution de KOH de $\text{pH} = 12$.
 - a) calculer la masse m de HF dissoute dans la solution (A)
 - b) Sachant qu'au point d'équivalence le $\text{pH} = 7,51$ et que $V_A = 10\text{ml}$, calculer le pK_a de l'acide HF
 - c) Déduire le pH de la solution (A)
- d) On ajoute de l'eau à la solution (A), on obtient une solution (B). dans laquelle des solutions (A) ou (B) HF sera-t-il le plus dissocié ? Justifier.
- 3) On ajoute à la solution (A) un volume de solution initiale de KOH, on obtient une solution (C) contenant $5,8 \cdot 10^{-3}\text{g}$ de sel. Calculer le pH de la solution (C). conclure.

$$\text{K} : 39 ; \text{F} : 19 ; \text{H} : 1$$

Solution de l'exercice 8

Les couples acide/base conjuguée sont : HF / F^- et $\text{H}_3\text{O}^+ / \text{H}_2\text{O}$

2)

Résumé de 2^{ème} semestre présenté par Mr AMMI SAID

a) A la neutralisation complète ou point d'équivalence, on peut écrire l'équation magique : $C_A V_A = C_B V_B = C_{sel} V_{sel} = n_A = n_B = n_{sel}$

KOH est une base forte de $pH = 14 + \log C_B$

Donc $C_B = C_{KOH} = 10^{(pH-14)} = 0,01 \text{ N}$

On choisira l'égalité :

$$C_B V_B = n_A = \frac{m}{M_{HF}} \text{ et } m = C_B V_B M_{HF} = 10^{-2}(20 \cdot 10^{-3})(19 + 1) = 4 \cdot 10^{-3} \text{ g} = 4 \text{ mg}$$

b) Au point d'équivalence le $pH = 7,51$ est celui d'un sel de base faible (K^+F^-) et $V_A = V_{HF} = 10 \text{ ml}$

$$pH_{sel(B)} = \frac{1}{2} (pK_a + 14 + \log C_{sel}) \text{ avec } C_{sel} = \frac{C_B V_B}{V_T} = \frac{0,01 \cdot (20 \cdot 10^{-3})}{30 \cdot 10^{-3}} = 0,0066 \text{ N}$$

$$pK_a = 2pH - 14 - \log C_{sel} = 2(7,51) - 14 - \log(0,0066) = 3,2$$

$$c) \text{ } pH_{(A)} = pH_{(A)} = \frac{1}{2} (pK_a - \log C_{(A)})$$

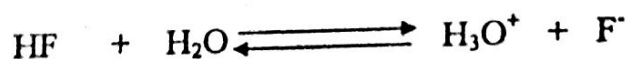
$$\text{avec } C_{(A)} = \frac{m_A}{M_A \cdot V_A} = \frac{4 \cdot 10^{-3}}{20 \cdot (10 \cdot 10^{-3})} = 0,02 \text{ N}$$

$$pH_{(A)} = \frac{1}{2} (3,2 - \log 0,02) = 2,45$$

d) La solution (B) est plus diluée que la solution (A), et d'après la loi d'Oswald, la dilution augmente la dissociation

$$\alpha = \sqrt{\frac{K}{C}} \text{ si } C \searrow \text{ alors } \alpha \nearrow \text{ et la dissociation } \nearrow$$

Ou encore d'après le principe de Le chatelier,



L'ajout de H_2O va déplacer l'équilibre de dissociation de l'acide HF vers le sens(1), donc la dissociation augmentera.

Conclusion : HF sera plus dissocié en solution (B).

3) La solution (C) contient $5,8 \cdot 10^{-3} \text{ g}$ de sel.

$$n_{sel} = \frac{m}{M} = \frac{5,8 \cdot 10^{-3}}{(39+19)} = 10^{-4} \text{ mol} \text{ avec } n_{HF} = \frac{m}{M} = \frac{4 \cdot 10^{-3}}{(20)} = 2 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

$n_{sel} = \frac{n_{HF}}{2}$, on constate que l'ajout de KOH a neutralisé la moitié de l'acide.

Donc il s'agit bien de la demi-neutralisation d'un acide faible et la solution obtenue est une solution tampon de $pH = pK_a = 3,2$

Exercice 9